

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/44237 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/68**, 18/62, 18/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/04480

(22) Internationales Anmeldedatum:
30 November 2001 (30.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 59 856 0 30 November 2000 (30.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BOLLIG & KEMPER GMBH & CO. KG [DE/DE]**; Vitalisstrasse 114, 50827 Köln (DE)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NEPPL, Bernhard [DE/DE]**; Bernhard Neppl, Edelweissweg 19, 50769 Köln (DE). **BOYSEN, Johannes [DE/DE]**; Johannes Boysen, Unter Gottes Gnaden 40, 50859 Köln (DE)

(74) Anwalt: **PARINERSCHAFT DUNKELBERG & STUTE**; Friesenwall 5 - 7, 50672 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, IM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist, Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CLEAR LACQUER COAT

(54) Bezeichnung: KLARLACKSCHICHT

(57) Abstract: Clear lacquer coat, which may be obtained by: (I) application of a non-pigmented intermediate lacquer to a substrate for coating; (II) cross-linking the intermediate lacquer to form an intermediate lacquer coat; (III) application of a non-pigmented finishing lacquer to the intermediate lacquer coat and (IV) cross-linking the finishing lacquer to form a finishing lacquer coat, whereby the intermediate lacquer coat has a greater flexibility than finishing lacquer coat and use thereof for the production of a multi-coat lacquer.

(57) Zusammenfassung: Klärlackschicht, erhältlich durch: (I) Aufbringen eines unpigmentierten Zwischenlacks auf ein zu beschichtendes Substrat; (II) Vernetzen des Zwischenlacks und Ausbildung einer Zwischenlackschicht; (III) Aufbringen eines unpigmentierten Decklacks auf die Zwischenlackschicht; und (IV) Vernetzen des Decklacks und Ausbildung einer Decklackschicht, wobei die Zwischenlackschicht eine höhere Flexibilität aufweist als die Decklackschicht, sowie deren Verwendung bei der Herstellung einer Mehrschichtlackierung.

WO 02/44237 A1

B e s c h r e i b u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Klarlackschicht, die insbesondere für die Herstellung einer Mehrschichtlackierung in der Automobilindustrie geeignet ist.

Die Lackierung von Automobilen erfüllt neben dekorativen Eigenschaften wie Farbgebung, Glanz etc. insbesondere Schutzfunktionen hinsichtlich verschiedenster Umwelt- und Witterungseinflüsse wie z.B. saurem Regen, UV-Strahlung etc.

Im Vordergrund hierbei steht allerdings der Korrosionsschutz des Metalls durch den Lackfilm, wobei die Schutzfunktion des Lackfilms auch noch unter widrigen Umständen, wie beispielsweise UV-Strahlung, Steinschlag, mechanischen Einwirkungen (Waschanlage) etc., gewährleistet sein sollte.

Diese gesteigerten Anforderungen haben zur Verwendung von Mehrschichtlackierungen in der Automobilindustrie geführt.

Die am häufigsten verwendete Mehrschichtlackierung ist die im folgenden aufgeführte, sogenannte Vierschichtlackierung, bestehend aus vier Lackschichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Auftragsweise:

Die erste, direkt auf dem vorbehandelten Autoblech befindliche Schicht ist eine elektrophoretisch aufgetragene Schicht (Electrocoatschicht, KTL-Schicht), die durch Elektrotauchlackierung - hauptsächlich kathodische Tauchlackierung (KTL) - zwecks Korrosionsschutz aufgebracht und anschließend eingearbeitet wird.

Die zweite, auf der Electrocoatschicht befindliche und etwa 20 bis 40 µm dicke Schicht ist eine sogenannte Primerschicht, die einerseits Schutz gegen mechanische Angriffe (Steinschlagschutzfunktion) bietet, andererseits die rauhe Oberfläche der Rohkarosserie für die nachfolgende Decklackierung glättet, kleinere Unebenheiten ausfüllt und die elektrophoretisch abgeschiedene Schicht (KTL-Schicht) vor der natürlichen UV-Strahlung schützt. Diese

Schicht wird größtenteils durch Applikation eines Einbrennlackes, beispielsweise mit elektrostatischen Hochrotationsglocken und anschließendem Einbrennvorgang bei Temperaturen über 130 °C erzeugt.

Die dritte, auf der Primerschicht befindliche Schicht ist die sogenannte Basislackschicht, die durch entsprechende Pigmente der Karosserie die gewünschte Farbe gibt. Der Basislack wird im herkömmlichen Spritzverfahren aufgetragen. Die Schichtdicke dieser herkömmlichen Basislackschicht liegt je nach Farbton zwischen etwa 12 bis 25 µm. Meistens wird diese Schicht in zwei Verfahrensschritten aufgebracht, beispielsweise in einem ersten Schritt durch Auftragung mittels elektrostatischer Hochrotationsglocken, gefolgt von einem zweiten Auftrag mittels pneumatischer Zerstäubung. Diese Schicht wird anschließend mit Infrarotstrahlern und/oder durch Warmluftkonvektion zwischengetrocknet.

Die vierte und oberste, auf der Basislackschicht befindliche Schicht ist die Klarlackschicht, die meistens in einem Auftrag durch elektrostatische Hochrotationsglocken aufgetragen wird. Sie verleiht der Karosserie den gewünschten Glanz und schützt den Basislack vor Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Salzwasser, etc.). Die Schichtdicke liegt üblicherweise zwischen 30 und 50 µm.

Anschließend werden die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam bei einer Temperatur zwischen 130 und 160 °C eingearbeitet.

Ferner ist aus der EP-0 568 967 B1 bekannt, mit einer farbgebenden Basislackschicht vorlackierte Automobilrohkarosserien mit zwei Klarlackschichten zu beschichten, von denen die unterste Klarlackschicht wärmehärtbar und die oberste Klarlackschicht strahlungshärtbar sind.

Eine Anwendung dieses Mehrschichtsystems ist auf nachträglich zu verformende Substrate nicht genannt.

Ein wesentlicher Nachteil bei der Herstellung dieser Vierschichtlackierung ist, dass sie aufgrund der unterschiedlichen Auftragsverfahren anlagen- und damit kostenintensiv ist.

Darüber hinaus erscheint die Verwendung von Lacken für den Spritzauftrag aus umweltpolitischen Gesichtspunkten nicht mehr sinnvoll, da bei der Lackierung erhebliche Mengen an Overspray anfallen.

Des weiteren sind aufgrund der Karosserieform Farbtonunterschiede und unterschiedliche Decklackstände zu beobachten, die zusammen bei dem zuvor beschriebenen Mehrschichtsystem nicht zu verhindern sind.

Es ist daher ein Bestreben der Automobilindustrie, Teile des zu lackierenden Blechkleides der Röhkarosserie, wie z.B. Motorhaube, Heckklappe, Türen etc. durch bereits fertig, in Wagenfarbe lackierte Teile zu ersetzen, um die zuvor beschriebenen Nachteile zu minimieren.

Eine wesentliche Voraussetzung für dieses Verfahren ist der Einsatz von sogenannten „pre-coated coils“. Hierbei handelt es sich um in Wagenfarbe vorbeschichtete Metallbänder, die in lackiertem Zustand durch entsprechende Formgebungsverfahren (Tiefziehen) vom Automobilhersteller in die gewünschte Form gebracht werden können. Eine weitere Lackierung ist somit nicht mehr erforderlich.

So ist aus der US-5 229 214 bekannt, auf einem verzinkten Stahlband vor der Verformung zwei verschiedene Primerschichten aufzutragen, von denen die oberste Schicht eine höhere Flexibilität aufweist, als die darunter befindliche erste Schicht.

Auf diese „doppelte“ Primerschicht werden anschließend noch die farbgebende Basislackschicht und eine Klarlackschicht aufgebracht.

Ein wesentlicher Nachteil der bisher verwendeten „pre-coated coils“ ist, dass der Lackaufbau schon vor der Formgebung in bezug auf Glanz und Optik (appearance) nicht den von der Automobilindustrie geforderten Eigenschaften entsprechen.

Zudem war es nicht möglich, die von der Automobilindustrie geforderten Farbtöne nachzustellen. Insbesondere bei Effektlackierungen konnte bei Verwendung vorbeschichteter Coils nicht die Ausbildung der mit bloßem Auge sichtbaren Walzenstrukturen verhindert werden. Zudem war die Effektausbildung (Flop-Effekt) der Serienlackierung nicht nachstellbar.

Dies sind die Hauptgründe, warum in Wagenfarbe vorbeschichtete Coils nicht für die Serienfertigung von Automobilen verwendet werden.

Neuste Entwicklungen in der Automobilindustrie gehen immer mehr in Richtung Modulbauweise, wobei der Automobilhersteller die bei Fremdfirmen gefertigten Module nur noch an das Auto anbringt.

Unter den Begriff „Modul“ werden solche Teile des Automobils verstanden, die von einem Zulieferer für den Automobilhersteller vorgefertigt werden und für sich genommen vollständig funktionsfähig sind. Beispiele hierfür sind einbaufertige Sitze, vollständig verschaltete Armaturenbretter etc.

Aufgrund der verfügbaren Lacktechnologie ist es bisher nicht möglich, in Wagenfarbe vorlackierte Karosserieteile oder Außenhautmodule anzubieten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Klarlackschicht, die für die Herstellung vorbeschichteter Metallbänder geeignet ist, aus denen durch entsprechende Formgebungsverfahren (Tiefziehen) Teile für Automobile gefertigt werden können.

Dabei soll sich diese Klarlackschicht insbesondere zur Herstellung von in Wagenfarbe vorlackierten Coils eignen, die in bezug auf Glanz und Optik (appearance) den von der Automobilindustrie geforderten Eigenschaften entsprechen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Klarlackschicht, erhältlich durch:

- (I) Aufbringen eines unpigmentierten Zwischenlacks auf ein zu beschichtendes Substrat;
- (II) Vernetzen des Zwischenlacks und Ausbildung einer Zwischenlackschicht;
- (III) Aufbringen eines unpigmentierten Decklacks auf die Zwischenlackschicht; und
- (IV) Vernetzen des Decklacks und Ausbildung einer Decklackschicht wobei die Zwischenlackschicht eine höhere Flexibilität aufweist als die Decklackschicht.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird aber auch gelöst durch eine Klarlackschicht, erhältlich durch:

- (I) Aufbringen eines unpigmentierten Zwischenlacks auf einer farbgebenden Basislackschicht;
- (II) Vernetzen des Zwischenlacks und Ausbildung einer Zwischenlackschicht;
- (III) Aufbringen eines unpigmentierten Decklacks auf die Zwischenlackschicht; und
- (IV) Vernetzen des Decklacks und Ausbildung einer Decklackschicht wobei die Zwischenlackschicht eine höhere Flexibilität aufweist als die Decklackschicht.

Mit der erfindungsgemäßen Klarlackschicht ist es erstmals möglich, in Wagenfarbe vorbeschichtete Metallbänder (Coils) bereitzustellen, die zur Herstellung von Karosserieaußenhautteilen oder entsprechenden Modulen verwendet werden können, welche in Optik und Farbton den Ansprüchen der Automobilindustrie genügen.

Des weiteren erfüllt die erfindungsgemäße Klarlackschicht auch die übrigen Anforderungen an einen Automobilserienlack, wie z.B. an die mechanische Belastbarkeit.

Diese erfindungsgemäße Klarlackschicht weist in bezug auf eine „doppelte Klarlackschicht“, bei der zwei Schichten aus dem gleichen Lack hergestellt wurden, zwei wesentliche Unterschiede auf: Zum einen hat die erfindungsgemäße Klarlackschicht eine verbesserte Flexibilität, zum anderen ist die Haftung zwischen der zwischen Lackschicht und der Decklackschicht so gut, dass es mit dem erfindungsgemäßen System möglich ist, eine Mehrschichtlackierung für in Wagenfarbe vorbeschichtete Metallbänder bereitzustellen. Bei einer „doppelten Klarlackschicht“ ist nämlich die Haftung so unzureichend, dass sich diese nach Formgebung durch Tiefziehen eines vorbeschichteten Metallbands durch Abriß der obersten Schicht zeigt.

Darüber hinaus ist die Optik einer Klarlackschicht aus zwei verschiedenen, unpigmentierten Lacken mit einer Schichtdicke von jeweils 15 µm besser, als die einer einzigen Schicht mit einer Dicke von 30 µm.

Unter dem Begriff „unpigmentiert“ werden hier und im folgenden solche Lacke verstanden, die keine farbgebenden Pigmente enthalten.

Farbgebende Pigmente sind insbesondere Absorptionspigmente und/oder Füllstoffe, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Siliciumdioxid, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Perlenpigmente, Indanthronpigmente, Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Bariumsulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate und organische Fasern.

Der Begriff „unpigmentierter Lack“ umfasst aber auch solche Lacke, die Effektpigmente enthalten.

Gemäß einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Zwischenlackschicht eine höhere Flexibilität auf, als die Decklackschicht. Die Flexibilität der Zwischenlackschicht kann zwischen T0 und T2 liegen, die der Decklackschicht zwischen T0,5 und T5, bestimmt nach dem T-Bend Test. Einzelheiten zu dem T-Bend Test finden sich bei den Beispielen.

Der Wert der Flexibilität der Decklackschicht, bestimmt nach dem T-Bend Test, sollte vorzugsweise um 0,5 und 4 Einheiten, insbesondere um mindestens 2 Einheiten, höher liegen, als der der Zwischenlackschicht.

Der Decklack der Klarlackschicht ist entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhältlich durch Polyaddition einer nicht-wässrigen Ausgangsmischung, enthaltend:

- (A) 10 bis 70 Gew.-% einer nicht-wässrigen Lösung eines Polymers auf Acrylatbasis mit einer OH-Zahl zwischen 100 und 250;
- (B) 10 bis 70 Gew.-% einer nicht-wässrigen Lösung eines fluormodifizierten Polymers mit einer Glastübergangstemperatur zwischen 20 und 40 °C; und
- (C) 20 bis 60 Gew.-% mindestens eines blockierten aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanats;

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente (1) zu Komponente (2) höchstens 1 beträgt und die Summe der Komponenten (1), (2) und (3) 100 % beträgt, bezogen auf den Bindemittelgehalt der zu vernetzenden Ausgangsmischung.

Hierdurch wird eine ausgezeichnete Chemikalien- und Wetterbeständigkeit der fertigen Klarlackschicht erreicht, die besser ist, als die eines nur auf Fluorpolymer Harzbasis hergestellten Klarlack der Standes der Technik.

Noch bessere Ergebnisse in bezug auf Glanz werden mit einer solchen erfindungsgemäßen Klarlackschicht erhalten, bei der die Komponente (1) erhältlich ist durch radikalische Polymerisation einer Monomerenmischung, die folgende Komponenten enthält:

- (i) 30 bis 60 Gew.-% mindestens einer polycycloaliphatischen Verbindung mit mindestens 2 Cyclen und einem Brechungsindex bei 20 °C von mindestens 1,460;
- (ii) 25 bis 70 Gew.-% mindestens eines C₂-C₄-Hydroxyalkylacrylats und/oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl(meth)acrylats mit primären Hydroxylgruppen;
- (iii) 0,1 bis 1 Gew.-% Acrylsäure;

wobei die Summe der Komponenten (1), (2) und (3) 100 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, beträgt.

Bei Verwendung dieser speziellen nicht-wässrigen Lösung eines Polymers auf Acrylatbasis verschlechtern sich die übrigen Eigenschaften eines durch Vernetzung einer entsprechenden Klarlackschicht erhaltenen Lackfilms nicht; insbesondere seine mechanischen Eigenschaften (Steinschlagbeständigkeit, Härte und Flexibilität) und seine Chemikalienbeständigkeit entsprechen den hohen Anforderungen der Automobilindustrie in bezug auf einen Klarlack.

Unter einem eine Carboxylgruppe enthaltenden polycycloaliphatischen Stoff wird in der vorliegenden Erfindung ein Stoff oder eine Verbindung verstanden, der eine polycarbocyclische Struktur oder Teilstruktur aufweist, d.h., dass die Cyclen nur Carbocyclen sind.

Die Bezeichnung (Meth) bzw. (meth) in (meth)acryl- bedeutet hier wie auch im weiteren, dass sowohl die Methacryl- als auch die Acrylverbindungen umfasst sind.

Hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen Brechungsindex und Glanz sei auf den Artikel von Juergen H. Braun in JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY, Vol. 63, No. 799, August 1991 verwiesen

In bezug auf den Zusammenhang von Brechungsindex und Temperatur wird auf das Organikum, Autorenkollektiv VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 16. Auflage, Berlin 1986, S. 76 f. verwiesen.

Für Stoffe, die bei 20 °C nicht flüssig sind, kann der Brechungsindex bei erhöhter Temperatur mittels thermostatisiertem Abbé-Refraktometer mit dem Licht der Natrium-D-Linie $\lambda = 589$ nm bestimmt werden. Als Inkrement für die Temperaturkorrektur gilt: Addition von $5 \cdot 10^{-4}$ Einheiten pro °C

Die radikalische Polymerisation der Komponente (1) ist ein gängiges, dem Fachmann geläufiges Verfahren.

Die in der Decklackschicht verwendete Monomerenmischung kann zusätzlich 5 bis 25 Gew.-% eines Vinylesters einer verzweigten Monocarbonsäure mit durchschnittlich 9 Kohlenstoffatomen enthält.

Solche Vinylester sind übliche Handelsprodukte und beispielsweise unter der Handelsbezeichnung VeoVa 9 von der Fa. Shell erhältlich.

Die Verwendung solcher Vinylester ist dann von Vorteil, wenn hohe Anforderungen an die Härte und die Chemikalienbeständigkeit gestellt werden.

Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn als polycycloaliphatische Verbindung Isobornylmethacrylat verwendet wird.

Die so erhältlichen Klarlackschichten haben ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich Glanz und Chemikalienbeständigkeit.

Ebenfalls sehr gute Ergebnisse sind zu beobachten, wenn die polycycloaliphatische Verbindung der Komponente (i) ausgewählt ist aus einem Acrylcopolymerisat, das durch Modifizierung eines mindestens eine Epoxygruppe aufweisenden Acrylcopolymerisats durch einen eine Carboxylgruppe enthaltenden polycycloaliphatischen Stoff mit mindestens 2 Cyclen mit

einem Brechungsindex bei 20 °C von mindestens 1,460 erhältlich ist, wobei die Epoxygruppe aus Glycidylmethacrylat stammt.

Diese spezielle polycycloaliphatische Verbindung der Komponente (i) kann alleine oder in Mischung mit anderen polycycloaliphatischen Verbindungen zur Herstellung einer nicht-wässrigen Lösung eines Polymers auf Acrylatbasis verwendet werden.

Bevorzugt ist die Verwendung einer solchen, einen Glycidylmethacrylatrest aufweisenden polycycloaliphatische Verbindung in Mischung mit Isobornylmethacrylat.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt das Molverhältnis von Carboxylgruppe zu Epoxygruppe zwischen 0,5 bis 1,0, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,0 besonders bevorzugt zwischen 0,9 und 1,0. Der eine Carboxylgruppe enthaltende polycycloaliphatische Stoff kann beispielsweise aber auch ein Reaktionsprodukt aus mindestens zwei Verbindungen sein; insbesondere handelt es sich bei der Komponente (i) um eine der zuvor genannten polycycloaliphatischen Verbindungen, die bei erhöhter Temperatur zusätzlich mit Polycarbonsäuren und/oder deren Anhydriden unter Halbesterbildung weiter umgesetzt worden ist.

Der eine Carboxylgruppe enthaltende Stoff kann in einer weiteren, erfindungsgemäßen Ausführungsweise einen Brechungsindex bei 20 °C von mindestens 1,480 haben.

Auf diese Weise können noch weitere Verbesserungen hinsichtlich des Glanzes der fertigen Klarlackschicht erhalten werden, ohne dass sich die anderen Eigenschaften verschlechtern.

Besonders geeignete polycycloaliphatische Verbindungen können tricycloaliphatische Monocarbonsäuren aus der Gruppe von hydrierten Naturharzsäuren, z.B. Handelsprodukte wie "Foral AX-E" von der Firma Hercules BV; Adamantancarbonsäuren; und tricyclischen Monocarbonsäuren, die sich vom Dicyclopentadien ableiten, wie z.B. Tricyclodecan-Derivate mit einer Carboxylgruppe (TCD-Carbonsäuren), insbesondere Triacyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-carbonsäure; vorzugsweise Tetrahydroabietinsäure, sein.

Der eine Carboxylgruppe enthaltende polycycloaliphatische Stoff kann in einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Reaktionsprodukt aus mindestens zwei Verbindungen sein, von denen mindestens eine eine polycycloaliphatische Verbindung mit einem Brechungsindex bei 20 °C von mindestens 1,460, vorzugsweise von mindestens 1,480, ist.

Insbesondere kann mindestens eine der polycycloaliphatischen Verbindungen, die einen Brechungsindex bei 20 °C von mindestens 1,460 bzw. 1,480 hat, mindestens zu 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens zu 20 Gew.-%, und insbesondere mindestens zu 50 Gew.-%, in dem eine Carboxylgruppe enthaltenden Reaktionsprodukt enthalten sein.

Als polycycloaliphatische Verbindung eignet sich besonders ein tricycloaliphatischer Monoalkohol aus der Gruppe der perhydrierten Naturharze wie Perhydroabietylalkohol; der Dicyclopentadien-Derivate, wie beispielsweise 8-Hydroxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 8-Hydroxymethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 8-Hydroxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en, 9-Hydroxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en. Dieser Monoalkohol reagiert während der Herstellung des eine Carboxylgruppe enthaltenden polycycloaliphatischen Stoffes mit einer Carboxylgruppe enthaltenden Verbindung unter Halbesterbildung.

Hierfür geeignete, eine Carboxylgruppe enthaltende Verbindungen sind insbesondere Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid(e), beispielsweise solche aus der Gruppe von Bernsteinsäure(anhydrid), Glutarsäure(anhydrid), Chinolindicarbonsäure(anhydrid), Furandicarbonsäure(anhydrid), Pyridindicarbonsäure(anhydrid); Phthalsäure(anhydrid), Hexahydrophthalsäure(anhydrid), Tetrahydrophthalsäure(anhydrid), Methylhexahydrophthalsäure(anhydrid), Naphthalindicarbonsäure(anhydrid) und Maleinsäure(anhydrid) ausgewählt sein.

Die Bezeichnung „(anhydrid)“ bedeutet hier und im folgenden, dass sowohl die freie Säure als auch deren Anhydrid gemeint ist.

Sofern als Ausgangsstoff für das Reaktionsprodukt die polycycloaliphatische Verbindung eine polycycloaliphatische Dicarbonsäure oder deren mögliche

Anhydrid(e) ist, wie beispielsweise solchen aus der Gruppe von hydrierten Naturharzsäuren; Adamantancarbonsäuren; und tricyclischen Monocarbon-säuren, die sich vom Dicyclopentadien ableiten, wie z.B. Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-carbonsäure; vorzugsweise Tetrahydroabietinsäure, kann der Alkohol auch ein aliphatischer einwertiger Alkohol, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Methoxypropanol, n-Butanol, Isobutanol, 2-Ethyl-1-hexanol, 1-Hexanol, ein Heptylalkohol, ein Nonylalkohol; ein Fettalkohol, z.B. Octanol, Decanol, Dodecanol; ein Glycolmonoether, z.B. Methylglycol, Ethylglycol, Butylglycol, Polyglycolmonoether; ein aromatischer einwertiger Alkohol, z.B. Benzylalkohol; oder ein cycloaliphatischer einwertiger Alkohol, z.B. Cyclohexanol, Cyclododecanol und/oder Cyclopentanol sein.

Auch hier handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt um einen Halbester, der anschließend mit der aus dem Glycidymethacrylat stammenden Epoxygruppe polymerisiert.

Der eine Carboxylgruppe enthaltende polycycloaliphatische Stoff kann aber zusätzlich auch eine oder mehrere aromatische Verbindungen enthalten.

Diese Möglichkeit wird dann gewählt, wenn der Glanz der fertigen Klärlackschicht noch weiter erhöht werden soll.

Eine solche aromatische Verbindung kann vorzugsweise stammen aus der Gruppe der aromatischen Monocarbonsäuren wie Naphthoësäure; Benzolmonocarbonsäuren wie Benzoësäure, o-Toluylsäure, m-Toluylsäure, p-Toluylsäure, Hydroxybenzoësäure, tert-Butylbenzoësäure; aromatischen heterocyclischen Monocarbonsäuren wie Pyridincarbonsäuren und Furan-carbonsäuren.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das C₂-C₄-Hydroxyalkylacrylats oder C₂-C₄-Hydroxyalkylmethacrylat ausgewählt aus 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat.

Sehr gute Ergebnisse werden mit 2-Hydroxyethylmethacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat erzielt.

Die Erfindung ist aber nicht auf die Verwendung von C₂-C₄-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit primären Hydroxylgruppen beschränkt. Ebenso ist es

möglich, C₂-C₄-Hydroxyalkyl(meth)acrylate zu verwenden, bei denen bis zu 50 % der primären Hydroxylgruppen durch sekundäre Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Beispiele für C₂-C₄-Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit sekundären Hydroxylgruppen sind 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat und Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat.

Als fluormodifiziertes Polymer eignen sich alle Verbindungen, die unter Reaktionsbedingungen in Lösung, und nicht in Form einer Dispersion, vorliegen. Beispiele für besonders geeignete fluormodifizierte Polymere sind solche auf Basis fluorthaltiger Vinylether mit einem Fluorgehalt zwischen 25 und 30 %, einer Glasübergangstemperatur zwischen 16 und 45 °C und einer Hydroxylzahl zwischen 45 und 90. Solche Polymere sind handelsüblich und werden beispielsweise unter der Bezeichnung „Lumiflon®“ von der Fa. Zeneca Resins vertrieben.

Der eine Carboxylgruppe enthaltende polycycloaliphatische Stoff kann zusätzlich auch eine oder mehrere aromatische Verbindungen enthalten, vorzugsweise aus der Gruppe aromatischer Monocarbonsäuren wie Naphthoësäure; Benzolmonocarbonsäuren wie Benzoesäure, o-Toluylsäure, m-Toluylsäure, p-Toluylsäure, Hydroxybenzoësäure, tert.-Butylbenzoësäure; aromatischen heterocyclischen Monocarbonsäuren wie Pyridincarbonsäuren und Furancarbonsäuren.

Werden hohe Anforderungen an die Witterungsbeständigkeit der Klarlackschicht gestellt, so werden keine aromatischen oder heterocyclischen Monocarbonsäuren mitverwendet oder die Gesamtmenge an aromatischen Ringen, einschließlich von Vinylaromaten, z.B. Styrol, beträgt nicht mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf die Beschichtungszusammensetzung.

Die Komponente (i) kann erhalten werden durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen bei erhöhter Temperatur, z.B. 60 bis 200 °C, vorzugsweise 120 bis 170 °C. Die Umsetzung kann in der Schmelze oder in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, wie sie üblicherweise bei der Lack- bzw. Lackkunstharzherstellung verwendet werden, z.B.

Alkoholen, z.B. Methoxypropanol, Butanol, aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Xylol, Erdölderivaten auf der Basis von Alkylbenzolen, Estern, z.B. Butylacetat, Methoxypropylacetat, Ketonen, z.B. Butanon, Methylisobutylketon, bzw. deren Gemischen. Dabei können gegebenenfalls übliche Katalysatoren für die Katalyse der Epoxy/Carboxy-Reaktion, z.B. Alkalimetallhydroxide, z.B. Lithiumhydroxidmonohydrat, tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, N,N-Benzylmethylamin, Triethylbenzylammoniumchlorid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid, auch Gemische verschiedener Katalysatoren, im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten, eingesetzt werden. Werden die Umsetzungen bei höherer Temperatur, z.B. 150 bis 170 °C, durchgeführt, kann im allgemeinen auf Katalysatoren verzichtet werden. Die beanspruchten Modifizierungsmittel können dem epoxidgruppenhaltigen Acrylcopolymerisat bereits vor der Umsetzungstemperatur zugefügt oder bei der Umsetzungstemperatur portionsweise nach und nach oder kontinuierlich unter Berücksichtigung der exothermen Reaktion zugefügt werden, auch in Form von Lösungen, z.B. in organischen Lösungsmitteln, soweit Löslichkeit oder stabile Dispergierbarkeit darin besteht.

Die Menge des eine Carboxylgruppe enthaltenden polycycloaliphatischen Stoffs wird, wie bereits ausgeführt, so gewählt, dass das Verhältnis der Epoxygruppen zu Carboxylgruppen üblicherweise 1:0,5 bis 1:1 beträgt und richtet sich vor allem nach dem Verwendungszweck bzw. der Anwendung der Beschichtungszusammensetzung.

Die Umsetzung wird im allgemeinen beendet, sobald die Säurezahl unter 20 gefallen ist und vorzugsweise 0 bis 10 beträgt; es können jedoch auch solche Acrylcopolymerivate mit höherer Säurezahl, z.B. 25 bis 50, hergestellt werden.

Das zahlenmittlere Durchschnittsmolekulargewicht der Komponente (i) kann innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegt vorzugsweise zwischen 500 und 10.000, besonders bevorzugt zwischen 700 und 5.000, insbesondere zwischen 750 und 2.000 (g/mol).

Die Säurezahl liegt zwischen 0 und 50, vorzugsweise zwischen 5 und 25 (mg KOH/g Harz).

Als Vernetzungsmittel können prinzipiell alle blockierten Polyisocyanate benutzt werden, bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, so dass das gebildete blockierte Polyisocyanat gegenüber den Hydroxylgruppen des Polymers bei Raumtemperaturen beständig ist, bei erhöhten Temperaturen aber reagiert, in der Regel im Bereich von etwa 90 bis 300 °C. Bei der Herstellung der blockierten Polyisocyanate können beliebige, für die Vernetzung geeignete organische Polyisocyanate verwendet werden. Bevorzugt sind die Isocyanate, die etwa 3 bis etwa 36, insbesondere etwa 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind die oben genannten Diisocyanate.

Es können auch Polyisocyanate von höherer Isocyanatfunktionalität verwendet werden. Beispiele dafür sind Tris-(4-isocyanatophenyl)methan, 1,3,5-Triisocyanatobenzol, 2,4,6-Triisocyanatotoluol, 1,3,5-Tris-(6-isocyanato-hexyl)biuret, Bis-(2,5-diisocyanato-4-methylphenyl)methan und polymere Polyisocyanate, wie Dimere und Trimere von Diisocyanatotoluol. Ferner kann man auch Mischungen von Polyisocyanaten benutzen.

Die bei der Erfindung als Vernetzungsmittel in Betracht kommenden organischen Polyisocyanate können auch Präpolymere sein, die sich beispielsweise von einem Polyol, einschließlich eines Polyetherpolyols oder eines Polyesterpolyols ableiten. Dazu werden bekanntlich Polyole mit einem Überschuß von Polyisocyanaten umgesetzt, wodurch Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen entstehen. Beispiele von Polyolen, die hierfür verwendet werden können, sind einfache Polyole, wie Glykole, z.B. Ethylenglykol und Propylenglykol, und andere Polyole, wie Glycidin, Trimethylolpropan, Hexantiol und Pentaerythrit; ferner Monoether wie Diethylenglykol und Dipropylenglykol sowie Polyether, die Addukte aus solchen Polyolen und Alkylenoxiden sind. Beispiele von Alkylenoxiden, die sich für eine Polyaddition an diese Polyole unter Bildung von Polyethern eignen, sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid. Man bezeichnet diese Polyadditionsprodukte im allgemeinen als Polyether mit endständigen Hydroxylgruppen. Sie können linear oder verzweigt sein. Beispiele von solchen Polyethern sind Polyoxyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1.540, Polyoxypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1.025, Polyoxytetramethylenglykol, Polyoxyhexamethylenglykol, Polyoxy-nona-

methylenglykol, Polyoxydecamethylenglykol, Polyoxydodecamethylenglykol und Mischungen davon. Andere Typen von Polyoxyalkylenglykolethern können ebenfalls verwendet werden. Besonders geeignete Polyetherpolyole sind diejenigen, die man erhält durch Umsetzung von derartigen Polyolen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Mischungen davon; Glycetin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Polypentaerythrit, Methylglucosiden und Saccharose mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen davon.

Für die Blockierung der Polyisocyanate können beliebige geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylkalkohol; aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol. Es können auch geringe Anteile an höhermolekularen und relativ schwer flüchtigen Monoalkoholen gegebenenfalls mitverwendet werden, wobei diese Alkohole nach ihrer Abspaltung als Weichmacher in den Überzügen wirken.

Andere geeignete Blockierungsmittel sind Oxime, wie Methylmethylenketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanoneoxim sowie auch Caprolactame, Phenole und Hydroxamsäureester. Bevorzugte Blockierungsmittel sind Malonester; Acetessigester und β -Diketone.

Besonders bevorzugt sind Methylethylketoxim und Caprolactam.

Die blockierten Polyisocyanate werden hergestellt, indem man das Verkappingsmittel in ausreichender Menge mit dem organischen Polyisocyanat umsetzt, so dass keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Das blockierte aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanat ist vorzugsweise ein blockiertes, in trimerisierter oder Biuretform vorliegendes Iso-phorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethyl-cyclohexan) und/oder 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur® N3300).

Es können aber auch weitere, geeignete Polyisocyanate verwendet werden, beispielsweise 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetra-

methylxylylendiisocyanat) oder 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (Desmodur® W).

Letztere Polyisocyanate müssen noch mit geeigneten Blockierungsmitteln umgesetzt werden.

Die Wahl des geeigneten Blockierungsmittels ist dabei abhängig von den Vernetzungstemperaturen. Bei der Verwendung der erfundungsgemäßen Klarlackschicht als Coil-Coating-Lack wird als Blockierungsmittel zumeist Methyleneethylketoxim oder Caprolactam gewählt.

Es gibt aber auch handelsübliche, blockierte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise von der Fa. Bayer unter der Bezeichnung Desmodur® BL 3175 angeboten werden.

Gemäß einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Zwischenlack erhältlich durch Vernetzen einer nicht-wässrigen Ausgangsmischung, diese wiederum enthaltend:

- (A) 60 bis 90 Gew.-% einer nicht-wässrigen Lösung mindestens eines cycloaliphatischen Polyesters mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 150 einer Glasübergangstemperatur zwischen 0 und 70 °C sowie einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 750 und 7000; und
- (B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines blockierten aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanats;

wobei die Summe der Komponenten (A) und (B) 100 % beträgt, bezogen auf den Bindemittelgehalt der Ausgangsmischung.

Besonders geeignet zur Herstellung von wetterbeständigen Zwischenlacken sind solche Polyester, die auf Basis von Cycloaliphaten erhältlich sind.

Die Dicke der Zwischenlackschicht kann in vernetztem Zustand 10 bis 25 µm betragen, die Dicke der Decklackschicht in vernetztem Zustand 10 bis 25 µm.

In einer weiteren, ebenfalls besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zwischenlackschicht zusätzlich Effektpigmente, insbesondere Aluminiumteilchen.

Unter den Begriff „Effektpigment“ fallen plättchenförmige, üblicherweise in Effektlacken verwendete Pigmente, wie Metallpigmente, z.B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer; Interferenzpigmente, wie z.B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z.B. titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, z.B. titandioxidbeschichteter oder mischoxidbeschichteter Glimmer, Mikrotitandioxid und Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid (miraceous iron oxide), Molybdänsulfidpigmente, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente und Bismutoxichloridplättchen, beschichtete Glasflakes.

Üblicherweise werden zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung für die Automobilindustrie die Effektpigmente in der Basislackschicht eingesetzt. Das Problem hierbei ist, dass die farbgebenden Pigmente die Effektpigmente überdecken und damit deren Effekt mindern. Insbesondere beim Farbton Schwarz-Metallic führt dieser Effekt dazu, dass ein hoher Anteil an Effektpigment dem Basislack zugesetzt werden muss. Darüber hinaus ist der visuell wahrnehmbare Effekt wesentlich höher, wenn die Effektpigmente in der Zwischenlackschicht befindlich sind. Somit ist es erstmals möglich, neue Möglichkeiten bei der Verwendung von Effektpigmenten bereitzustellen, insbesondere auf dem Gebiet der Coloristik.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackschicht notwendigen Zwischenlacke und Decklacke enthalten neben den zwingenden Komponenten zusätzlich die üblicherweise bei der Lösungspolymerisation von Acrylcopolymerisaten und bei der Herstellung von Einbrennlacken eingesetzten Lösungsmittel, z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Xylol, Ester, z.B. Methoxypropylacetat, Ketone, z.B. Butanon, Methylisobutylketon, Alkohole, z.B. Butanol, Methoxypropanol, Glycolmonoether, z.B. Butylglycol, bzw. deren Mischungen, z.B. Mischungen aus überwiegend aromatischen Erdöldestillat-Lösungsmitteln mit höherem Siedepunkt und Butanol,

und lassen sich mit diesen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelmischungen auf Anwendungsviskosität verdünnen.

Der Zwischenlack und/oder der Decklack können gegebenenfalls zusätzlich die zur Lackherstellung üblichen Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten, wie z.B.:

- oberflächenaktive Mittel, z.B. Netz- und Verlaufmittel auf Siliconbasis, z.B. polyethermodifizierte Dimethylpolysiloxan-Copolymere, Fluortenside;
- Rheologie-Hilfsmittel, z.B. Antiablaufmittel (SCA-modifizierte Acrylcopolymere; SCA = Sagging Control Agents);
- Verdickungs- oder Thixotropierungsmittel, z.B. hochdisperse Kieselsäure, Polyurethane, hochviskose Acrylcopolymerisate mit Acryl- und/oder Methacrylsäure als hauptsächlich wirksamen copolymerisierten Bestandteil; Säurekatalysatoren, z.B. Phosphorsäure, saure Teilester von Phosphorsäure mit ein- oder zweiwertigen Alkoholen, z.B. Phosphorsäuremonobutylester, Halbester von Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden mit einwertigen Alkoholen, z.B. Maleinsäuremonobutylester, Lösungen von Polysäuren in organischen geeigneten Lösungsmitteln, z.B. 20 %ige Lösungen von Maleinsäure in Methoxypropanol;
- Beschleuniger, z.B. tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, Dibutylzinn(IV)-oxid, Dibutylzinn(IV)-dilaurat, Metallalkoholate, z.B. Aluminiumisopropylat, Butyltitannat, Metallchelate von Aluminium, Zirkon oder Titan z.B. Titanylacetyl-acetonat;
- Lichtschutzmittel, z.B. Benztriazol-Derivate und HALS-Verbindungen (HALS - Hindered Amine Light Stabilizer);
- zusätzliche Vernetzungsmittel, insbesondere
 - carboxyfunktionelle Komponenten, vorzugsweise Polycarbonsäuren oder deren Anhydride, z.B. Itaconsäure, Citraconsäureanhydrid, Dodecandsäure, 2-Dodecendsäure, Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, bzw. deren Gemische, wie sie üblicherweise zur Härtung von Polyepoxiden, z.B. Diepoxiden auf der Basis von Bisphenol A, cycloaliphatischen Diepoxiden, z.B. Hexahydrophthal-

säurediglycidylester, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat, epoxidgruppenhaltigen Acrylcopolymerisaten mit mehr als einer, vorzugsweise zwei oder mehr, Epoxidgruppen pro Durchschnittsmolekulargewicht eingesetzt werden oder auch Polysäuren, die durch Umsetzung eines Polyols, z.B. 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, mit einem Säureanhydrid, z.B. Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, gebildete Halbester sind, wie sie beispielsweise in der EP-A-212 457 beschrieben sind, und carboxyfunktionelle Acrylcopolymerisate, z.B. hergestellt durch den Einsatz erheblicher Mengen von (Meth)Acrylsäure bei der Herstellung von Acrylcopolymerisaten, z.B. mit einer Säurezahl von 70 oder höher, sowie Anhydrid-Acrylcopolymerisate, z.B. hergestellt durch den Einsatz von Maleinsäureanhydrid und/oder Itaconsäure bei der Herstellung von Acrylcopolymerisaten, wie sie z.B. in der EP-A-358 306, EP-A-316 873 beschrieben sind sowie carboxylgruppenhaltige ungesättigte oder gesättigte Polyester, insbesondere mit höherer Säurezahl, z.B. 70 oder höher; und/oder

- Aminoplaste, die mit den modifizierten Acrylcopolymerisaten lacktechnisch einwandfrei verträglich sind; vorzugsweise ganz oder teilweise mit einwertigen Alkoholen, insbesondere C₁-C₄-Alkoholen, veretherte Aminoplaste, z.B. Harnstoff- und/oder Triazin-Formaldehydharze, insbesondere Melamin-Formaldehydharze, Benzoguanaminharze, z.B. Tetramethoxybenzoguanamin, Triazin-Formaldehydharze, hergestellt gemäß DE-OS 42 37 515, z.B. durch Umsetzung von 2,4-Diamino-6-diethylaminotriazin, Paraformaldehyd und Butanol, Hexamethoxy-methylmelamin, Hexamethylbutoxymethylmelamin, Tetramethoxy-methylglycolat; insbesondere carboxylgruppenhaltige Derivate von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten, wie sie z.B. in der DE-OS 35 37 855, US-A-3 519 627, US-A-3 502 557 und US-A-4 026 855 beschrieben sind; oder die in der einschlägigen Literatur (Karsten, Lackrohstofftabellen, 9. Aufl., Curt R. Vincentz Verlag, Hannover 1992, S 269-288; European Resin Directory 1993, European Resin Manufacturers Association, S. 101-108) genannten Aminoplaste; und/oder

- TACT (Tris(alkoxycarbonylamino)-1,3,5-triazine) wie Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin oder Mischungen hiervon.
- weitere Bindemittelkomponenten, vorzugsweise Harze, die mit dem Zwischenlack bzw. Decklack lacktechnisch einwandfrei verträglich sind, insbesondere carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Acrylcopolymerisate und/oder carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige gesättigte oder ungesättigte Polyester in untergeordneten Mengen (1 bis 30 Gew.-%), bezogen auf Festbindemittel.

Der Festkörpergehalt dieser Beschichtungszusammensetzung beträgt in anwendungstechnischer Form vorzugsweise mindestens 45 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% oder mehr.

Die Klarlackschicht kann insbesondere zur Lackierung vorbeschichteter Metallbänder (Coil-Coating) verwendet werden. Der Auftrag der Zwischenlack- und Decklackschicht erfolgt dabei durch die dem Fachmann bekannten Beschichtungsverfahren. Besonders geeignete Verfahren sind hierbei das Walzverfahren und das Gießkopfverfahren.

Hinsichtlich der Verwendung der Klarlackschicht zur Herstellung vorbeschichteter Metallbänder wird diese in einer Mehrschichtlackierung verwendet. Eine solche für die Automobilindustrie geeignete Mehrschichtlackierung ist beispielsweise wie folgt erhältlich:

- Aufbringen einer Primerschicht auf einem vorbehandelten metallischen Substrat und Einbrennen derselben bei einer Temperatur zwischen 180 – 260 °C;
- Aufbringen einer fargebenden Basislackschicht und Einbrennen derselben bei einer Temperatur zwischen 180 – 260 °C;
- Herstellen einer erfahrungsgemäßen Klarlackschicht (Einbrenntemperatur des Zwischen- und Decklacks zwischen 180 – 260 °C).

Die für die Herstellung einer Primer- und Basislackschicht in der zuvor genannten Mehrschichtlackierung verwendbaren Beschichtungsmittel sind

handelsüblich und beispielsweise unter der Bezeichnung Polycoat® CC-Primer von der Fa. Bollig & Kemper erhältlich.

Die Schichtdicken einer solchen Mehrschichtlackierung, d.h. die Dicke der Primer-, Basislack- und der Zwischenlack- und Decklackschicht in vernetztem Zustand liegen jeweils zwischen 10 und 25 µm.

Durch Auftrag der einzelnen Schicht durch das sogenannte „Coil-Coating“-Verfahren werden sehr gleichmäßige Schichtdicken erhalten. Daraus ergibt sich bei Verwendung effektpigmenthaltiger Basislacke ein besonders gleichmäßig zu beobachtender Effekt, der bisher durch Spritzauftrag einer Basislacks nicht zu erreichen war - die beim Spritzauftrag unvermeidlichen, geringen Unterschiede in der Schichtdicke zeigen sich in einem visuell deutlich wahrnehmenden Effektunterschied.

Die vorliegende Klarlackschicht eignet sich besonders bevorzugt zur Herstellung von Automobilteilen durch Tiefziehen der in Wagenfarbe vorbeschichteten Metallbänder. Denn die erfundungsgemäße Klarlackschicht zeichnet sich besonders durch ausgezeichnete Tiefzieheigenschaften aus, ohne dass das Gesamteigenschaftsniveau der vernetzten Beschichtung negativ beeinflusst wird.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung:

BEISPIELE:**Herstellung eines Zwischenlacks**

In einem 2-Liter-Vierhals-Rundkolben, ausgestattet mit Heizung, Thermometern, Rührer, Kolonne und Wasserabscheider wird eine Mischung von

303,1 g Hexahydrophthalsäure-Anhydrid
254,6 g Neopentylglykol
8,1 g Trimethylolpropan
17,6 g Maleinsäureanhydrid
35,2 g Adipinsäure
0,5 g Dibutylzinnoxid

aufgeschmolzen und unter ständigem Durchleiten von Stickstoff allmählich bis auf 240 °C erhitzt. Das bei der Polykondensation als Nebenprodukt entstehende Wasser wird hierbei kontinuierlich entfernt.

Nach Erreichen einer Säurezahl unter 10 mg KOH/g und einer Viskosität von 55 bis 65 Sekunden gemessen nach DIN 53211 im 4 mm-Becher bei 20 °C (50 %ig in Solvesso 150) wird abgekühlt und bei 120 °C auf 60 % Feststoffgehalt verdünnt mit einer Mischung aus 75,18 g Dibasic Ester, 152,86 g Solvesso 200 und 152,86 g Methoxypropylacetat.

Herstellung eines cycloaliphatischen Acrylatpolymeren

In einem 2-Liter-Vierhals-Rundkolben, ausgestattet mit Heizvorrichtung, Thermometer, Rührer, Kühlaufsatz und Gaseinleitungsrohr werden 328,5 g Solvesso® 100, 87,6 g Veova® 9 und 5,8 g Cumolhydroperoxid (80 %ige Lieferform in Ketongemisch) vorgelegt. Unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff wird auf 140 °C erhitzt und mittels Tropftrichter eine Mischung aus 284,5 g Isobornylmethacrylat, 206,3 g 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2,3 g Acrylsäure, 43 g Ethyl-3,3-di-(tert.-amylperoxy)-butyrat und 14,0 g Solvesso® 100 innerhalb 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Eine Stunde nach Ende der Zugabe wird innerhalb von 30 Minuten eine Mischung aus 4 g Ethyl-3,3-di-(tert.-amylperoxy)-butyrat und 24,0 g Solvesso® 100 zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden wird abgekühlt auf 80 °C und über ein 30 µm-Sieb filtriert.

Das resultierende Harz hat eine Säurezahl von 4 mg KOH/g, Feststoffgehalt 60 % und eine Viskosität von 40 bis 60 Sekunden gemessen nach DIN EN ISO 2431 im 4 mm-Becher bei 20 °C (50 %ig in Solvesso® 100).

Herstellung eines Decklacks

In einem 2 l Metall-Mischbehälter werden 360 g des zuvor beschriebenen Acrylcopolymerisats mit 140 g eines handelsüblichen Fluorpolymerharzes (Lumiflon® LF 552 von der Fa. Zeneca Resins, 60 %ige Lösung in aromatischen Lösemitteln) gemischt.

Anschließend werden 150 g eines handelsüblichen geblockten aliphatischen Polyisocyanats (Desmodur® BL 3175 von der Fa. Bayer AG), 175 g eines handelsüblichen, geblockten cycloaliphatischen Polyisocyanats (Vestanat® B 1370 von der Fa. Degussa Hüls AG), 20 g eines UV-Absorbers auf Benzotriazol-Basis (Tinuvin® 1130 von der Fa. Ciba Spezialitäten Chemie) 10 g einer HALS-Verbindung (Tinuvin® 292 von der Fa. Ciba Spezialitäten-Chemie), 3 g eines Verlaufmittels auf Acrylcopolymerisatbasis (Disparlon® L1984 von der Fa. Kusumoto Chemicals), 2 g Dibutylzinnlaurat und 40 g Butyldiglykolacetat zugegeben.

Durch Zugabe von 10,0 Gew.-Teilen Solvesso® 150 wird die Verarbeitungsviskosität von 80 Sekunden im DIN-Becher 4 mm bei 20 °C eingestellt.

Herstellung eines Basislacks

560 g eines handelsüblichen Polyesterharzes (Dynapol® LH 830 von der Fa. Degussa-Hüls AG, 60 %ig gelöst in Solvesso® 150) werden in einem 2 l Metall-Mischbehälter vorgelegt. Unter Zuhilfenahme eines geeigneten Dispergiergerätes (Dissolver von der Fa. Pendraulik) werden 5 g kolloidale Kieselsäure (Aerosil® R972 von der Fa. Degussa AG) dispergiert. Die Zugabe von 90 g eines handelsüblichen geblockten aliphatischen Polyisocyanats (Desmodur® BL 3175 von der Fa. Bayer AG) erfolgt unter Rühren die Zugabe von 5 g eines Verlaufmittels auf Acrylcopolymerisatbasis (Disparlon® L1984 von der Fa. Kusumoto Chemicals) und 2 g Dibutylzinnlaurat (Reaktionsbeschleuniger) sowie 50 g Solvesso® 200S.

Danach werden 90 g Aluminiumeffektpigment (Alpate[®] 8160 von der Fa. Alcan Toyo) in 100 g Solvesso[®] 150 angeteigt und nach einer Stunde dem oben beschriebenen Gemisch zugesetzt.

Die Viskosität wird auf einen Wert zwischen 90 und 100 Sekunden (gemessen im DIN-Becher 4 mm bei 20 °C) mit ca. 9,8 Gew.-Teilen Solvesso[®] 150 eingestellt.

HERSTELLUNG DER TESTBLECHE

Erfnungsgemäßes Beispiel:

Als Substrat für die Applikation der erfundungsgemäßen Klarlackschicht dienen in der Bandbeschichtungsindustrie übliche, chromatierte Aluminiumbleche mit einer Blechdicke von 0,58 mm, die mit einem handelsüblichen, tiefziehfähigen Korrosionsschutzprimer (Polycoat[®] 21-209-9544 CC-Primer von der Fa. Bollig & Kempf) mit einer Filmdicke von 15 µm beschichtet sind.

Auf diese Primerschicht wird der zuvor hergestellte Basislack so appliziert, dass eine Trockenschichtdicke von 15 µm erhalten wird. Die Trocknung der Basislackschicht erfolgt bei einer PMT (peak metal temperature) von 249 °C. Anschließend wird auf diese Basislackschicht der zuvor beschriebene Zwischenlack aufgebracht, so dass in vernetztem Zustand eine Zwischenlackschicht mit einer Trockenschichtdicke von 15 µm erhalten wird. Dieser Zwischenlack wird ebenfalls bei einer PMT von 249 °C gehärtet.

Zuletzt wird auf diese Zwischenlackschicht der zuvor beschriebene Decklack aufgebracht, so dass in vernetztem Zustand eine Decklackschicht mit einer Trockenschichtdicke von 15 µm erhalten wird. Dieser Decklack wird ebenfalls bei einer PMT von 249 °C gehärtet.

Die so erhaltenen Mehrschichtlackierungen werden gemäß den nachstehend beschriebenen Prüfverfahren auf folgende Eigenschaften untersucht: Haftung, Glanz, Bleistifthärte, Rissbildung nach Biegung, Chemikalienbeständigkeit, Welligkeit und Knoop-Härte.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle I angegeben.

Vergleichsbeispiel (3-Schicht):

Es wird eine Mehrschichtlackierung entsprechend dem erfindungsgemäßen Beispiel durchgeführt mit der Ausnahme, dass keine Zwischenlackschicht aufgebracht wird. D.h. dass auf der Basislackschicht nur eine Decklackschicht mit einer Schichtdicke von 15 µm aufgebracht ist.

Diese Mehrschichtlackierung wird wie die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung auf ihre Eigenschaften untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle I angegeben.

Vergleichsbeispiel (4-Schicht):

Es wird eine Mehrschichtlackierung entsprechend dem erfindungsgemäßen Beispiel durchgeführt mit der Ausnahme, dass die Zwischenlackschicht durch das Aufbringen und Vernetzen des zuvor beschriebenen Decklacks hergestellt wird. D.h. dass auf der Basislackschicht zwei gleiche Klarlackschichten aus dem gleichen Decklack mit gleicher Schichtdicke (jeweils 15 µm) aufgebracht sind.

Diese Mehrschichtlackierung wird wie die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung auf ihre Eigenschaften untersucht

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle I angegeben.

Prüfung der Haftung nach Tiefung

Die Haftung bzw. Zwischenhaftung wurde mittels dem in der ECCA-Prüfnorm unter Punkt I6 beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Die auf ein Aluminiumsubstrat applizierten Lackschichten wurden mit einem Gitterschnitt (nach DIN EN ISO 2409) versehen und danach mit einem Tiefungsgerät das der Norm ISO 1520-1973 entspricht in der dafür vorgeschriebenen Geschwindigkeit um 8 mm getieft.

Nach der Verformung wurde mittels eines Klebestreifens (Verpackungsfilm Transparent 4104 der Firma Tesa) die Haftung bestimmt. Hierzu bringt man die Klebefolie auf den verformten Gitterschnitt auf und entfernt diese mit hoher Geschwindigkeit.

Prüfung des Glanzes:

Die Glanzbestimmung wurde gemäß den Normen DIN 67539, ISO 2813 und ASTM D 523 mit einem Gloss-Messgerät der Firma Byk-Gardner bei einem Meßwinkel von 20 °C durchgeführt.

Prüfung der Bleistifthärte:

Die Lackoberfläche wird mit Hilfe von Bleistiften jeweils größerer Härte im Winkel von 45 ° eingeritzt. Die Härte entspricht der des härtesten Bleistiftes, der nicht mehr in die Oberfläche der Beschichtung eindringt. Es wird ein Bleistiftsatz mit folgenden Härtegraden verwendet:

6B - 5B - 4B - 3B - 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H.

Diese Prüfung wird üblicherweise mit der Hand durchgeführt, aber auch eine mechanische Vorrichtung kann benutzt werden, wobei eine Kraft von 7,5 Newton auf den Bleistift ausgeübt werden sollte.

Dieser Test wird in den ECCA-Prüfverfahren genau beschrieben unter ECCA-T4.

Die Referenznormen hierzu sind: ISO 3270-1984 / ASTM D 3363-1974 (reappr. 1980)

Prüfung der Rißbildung nach Biegung (T-Bend Test)

Das beschichtete Blech wird um 360 ° so geknickt, dass der Lackfilm nach außen liegt. Dann wird es in einen Schraubstock gespannt und im Knickpunkt fest zusammen gepresst (=> T0).

Mittels einer 10-fach vergrößernden Lupe wird die Knickstelle auf Risse untersucht. Sind Risse zu erkennen, wird das Blech um sich selbst gebogen, wobei der Radius des Knickees sich um die Blechstärke erhöht (=> T1).

Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis keine Schäden mehr auftreten. Bei jedem Knickvorgang erhöht sich der T-Wert um 0,5. Angegeben wird der T-Wert bei welchem keine Risse mehr zu erkennen sind.

Dieser Test wird in den ECCA-Prüfverfahren genau beschrieben unter ECCA-T7.

Die Referenznormen hierzu sind: EN2370:1991 / EN ISO 1519:1995 / EN ISO 6860:1995 / ASTM D 522-93a.

Prüfung der Chemikalienbeständigkeit von Lackoberflächen mittels Verwendung eines Gradientenofens

Ein von der Fa. Byk-Mallinckrodt entwickelter Gradientenofen wird dazu verwendet, mittels mikroprozessorgestützter Steuerung ein einziges Prüfblech, welches mit der zu untersuchenden Mehrschichtlackierung überzogen ist, so zu erhitzen, dass nach Beendigung des Einbrennvorgangs ein kontinuierlicher Bereich wählbarer Temperaturen für physikalische Prüfungen zur Verfügung steht.

Innerhalb eines Arbeitsbereiches von +50 °C bis 250 °C können bis zu vier verschiedene Heizzonen mit einer konstanten Temperatur beliebig eingestellt werden.

Zur Prüfung der Chemikalienbeständigkeit wird wie folgt verfahren::

- Das Gradientenblech wird mit dem zu prüfenden Lack beschichtet und eingebrannt.
- Die Prüfchemikalien (nach Kundenspezifikation) werden reihenweise im gleichen Abstand auf den Lackfilm aufgebracht. Bis zu fünf Chemikalien können gleichzeitig auf das Blech aufgetragen werden.
- Das Prüfblech wird in den (kundenspezifisch) vorgeheizten Gradientenofen eingelegt und zugefahren.
- Nach einer Belastungsdauer von (kundenspezifisch) 30min fährt der Ofen auf und es erfolgt ein Ausdruck der Temperaturzonen.
- Das entnommene Blech wird unter (kundenspezifisch) fließendem Wasser gereinigt und anschließend beurteilt.
- Die Beurteilung erfolgt einmal sofort und/oder nach 24 Stunden (kundenspezifisch).

Beurteilt werden kann nach unterschiedlichen Methoden (kundenspezifisch):

- in fünf Kategorien: i.O. / leicht gequollen / gequollen / Lack beschädigt / Lack abgelöst; oder

- anhand der Temperatur, bei der noch keine sichtbare Veränderung der belasteten Lackoberfläche zu erkennen ist.

Beispiele für Kundenspezifikationen sind von BMW die Norm PA 15/050L und von Daimler-Chrysler (Werk Sindelfingen) die Norm PBODC 371.

Prüfung des Orange Peel (Welligkeit)

Wellige Strukturen in der fertigen Lackbeschichtung mit einer Größe von ca. 0,1 bis 10 nm werden als „Orange Peel“ bezeichnet.

Solche Effekte werden oft visuell, also subjektiv beurteilt und mit Begriffen wie "speckig" oder "griesig" beschrieben. Orange Peel sehen wir als ein Muster heller und dunkler Felder. Die Erkennbarkeit der Strukturen hängt vom Betrachtungsabstand ab.

- Langwelligkeit ist aus einer Entfernung von ca. 3 m erkennbar
- Kurzwelligkeit wird erst bei kurzem Abstand sichtbar (ca. 50 cm)

Um diesen Effekt in Zahlen zu fassen wird das Wave-Scan plus von Byk-Gardner eingesetzt.

Die Oberfläche (welliges Helligkeitsmuster) wird mittels einer Laser-Punktlichtquelle unter einem Winkel von 60 ° und einem Detektor auf der Gegenseite optisch abgetastet.

Das Messgerät wird über eine Strecke von 10 cm bewegt und vermisst so von Punkt zu Punkt das optische Helligkeitsprofil. Das Mess-Signal wird in zwei Anteile aufgeteilt:

- Langwelligkeit (Strukturen > 0,6 mm)
- Kurzwelligkeit (Strukturen < 0,6 mm)

Die von der Automobilindustrie geforderten Werte sind:

- Langwelligkeit: 4-7 (sehr gut)
- Kurzwelligkeit: 18-22 (sehr gut)

Prüfung der Knoop-Eindruckhärte

Die Bestimmung der Härte einer organischen Beschichtung wurde mittels eines Kleinlast-Härteprüfer (LEITZ MINILOAD) der Firma Leitz durchgeführt.

Die plastische Verformung der Beschichtung wird bestimmt durch Messen der Länge des Eindrucks, hervorgerufen durch ein Werkzeug (Diamantspitze) mit festgelegter Form (Rautenform) und Abmessung unter definier-ten Prüfbedingungen (Einwirkzeit, Gewicht, Temperatur etc.)

Die Länge des Eindrucks ist umgekehrt proportional zur Härte des Lack-films, d.h. je kleiner der Eindruck desto härter die Lackoberfläche, desto größer der Zahlenwert der Knoop-Härte.

Nähere Ausführungen (Berechnungsformel usw.) zu den Prüfbedingungen sind in den Unterlagen des Knoop-Härte-Prüfgeräts der Firma Leitz zu fin-den.

Tabelle I

	Beispiel	Vergleich 3-Schicht	Vergleich 4-Schicht
Glanz	85	82	85
Langwelligkeit	5,4	7	5,4
Kurzwelligkeit	21	23	21
Knoop-Härte	23	23	23
T-Bend Test	1,0	1,5	1,5
Haftung	i.O.	i.O.	völliger Abriß
Chemikalienbeständigkeit			
- gegenüber Baumharz (45 °C)*	57 °C	57 °C	57 °C
- gegenüber VE-Wasser (> 80 °C)*	> 80 °C	> 80 °C	> 80 °C
- gegenüber Pankreatin (60 °C)	70 °C	70 °C	70 °C
- gegenüber Schwefelsäure 1 %ig (56 °C)*	60 °C	60 °C	60 °C
- gegenüber Natronlauge 10 %ig (> 80 °C)*	> 80 °C	> 80 °C	> 80 °C
- gegenüber Kraftstoff (i.O.)*	i.O.	i.O.	i.O.

* in Klammer gesetzte Werte sind gängige Vorgaben aus der Automobilindustrie

Die Tabelle I zeigt deutlich, dass die erfindungsgemäße Klarlackschicht alle Anforderungen der Automobilindustrie erfüllt und gegenüber einer Dreischichtlackierung in Hinblick auf Glanz und Optik noch verbesserte Eigenschaften hat und die Haftung gegenüber einer Vierschichtlackierung mit zwei gleichen, unpigmentierten Lackschichten deutlich verbessert ist

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Klarlackschicht, erhältlich durch:
 - (I) Aufbringen eines unpigmentierten Zwischenlacks auf ein zu beschichtendes Substrat;
 - (II) Vernetzen des Zwischenlacks und Ausbildung einer Zwischenlackschicht;
 - (III) Aufbringen eines unpigmentierten Decklacks auf die Zwischenlackschicht; und
 - (IV) Vernetzen des Decklacks und Ausbildung einer Decklackschicht wobei die Zwischenlackschicht eine höhere Flexibilität aufweist als die Decklackschicht.
2. Klarlackschicht, erhältlich durch:
 - (I) Aufbringen eines unpigmentierten Zwischenlacks auf einer farbgebenden Basislackschicht;
 - (II) Vernetzen des Zwischenlacks und Ausbildung einer Zwischenlackschicht;
 - (III) Aufbringen eines unpigmentierten Decklacks auf die Zwischenlackschicht; und
 - (IV) Vernetzen des Decklacks und Ausbildung einer Decklackschicht wobei die Zwischenlackschicht eine höhere Flexibilität aufweist als die Decklackschicht.
3. Klarlackschicht nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die farbgebende Basislackschicht auf einer Primerschicht befindlich ist.
4. Klarlackschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Flexibilität der Zwischenlackschicht zwischen T0 und T2 liegt, bestimmt nach dem T-Bend Test.

- 5 Klarlackschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Flexibilität der Decklackschicht zwischen T0,5 und T5 liegt, bestimmt nach dem T-Bend Test.
6. Klarlackschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wert der Flexibilität der Decklackschicht, bestimmt nach dem T-Bend Test, um 0,5 und 4 Einheiten, insbesondere um mindestens 2 Einheiten, höher liegt, als der der Zwischenlackschicht.
7. Klarlackschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Decklack erhältlich ist durch Polyaddition einer nicht-wässrigen Ausgangsmischung, enthaltend:
 - (A) 10 bis 70 Gew.-% einer nicht-wässrigen Lösung eines Polymers auf Acrylatbasis mit einer OH-Zahl zwischen 100 und 250;
 - (B) 10 bis 70 Gew.-% einer nicht-wässrigen Lösung eines fluormodifizierten Polymers mit einer Glasübergangstemperatur zwischen 20 und 40 °C; und
 - (C) 20 bis 60 Gew.-% mindestens eines blockierten aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanats;wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente (1) zu Komponente (2) höchstens 1 beträgt und die Summe der Komponenten (1), (2) und (3) 100 % beträgt, bezogen auf den Bindemittelgehalt der zu vernetzenden Ausgangsmischung.
8. Klarlackschicht nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (1) erhältlich ist durch radikalische Polymerisation einer Monomerenmischung, enthaltend:
 - (i) 30 bis 60 Gew.-% mindestens einer polycycloaliphatischen Verbindung mit mindestens 2 Cyclen und einem Brechungsindex bei 20 °C von mindestens 1,460;
 - (ii) 25 bis 70 Gew.-% mindestens eines C₂-C₄-Hydroxyalkyl(meth)-acrylates mit primären Hydroxylgruppen;
 - (iii) 0,1 bis 1 Gew.-% Acrylsäure;

wobei die Summe der Komponenten (1), (2) und (3) 100 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, beträgt.

- 9 Klarlackschicht nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomerengemisch zusätzlich 5 bis 25 Gew.-% eines Vinylesters einer verzweigten Monocarbonsäure mit durchschnittlich 9 Kohlenstoffatomen enthält.
10. Klarlackschicht nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die polycycloaliphatische Verbindung Isobornylmethacrylat ist.
11. Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die polycycloaliphatische Verbindung der Komponente (i) ausgewählt ist aus einem Acrylcopolymerisat, erhältlich durch Modifizierung eines mindestens eine Epoxygruppe aufweisenden Acrylcopolymerisats durch einen eine Carboxylgruppe enthaltenden polycycloaliphatischen Stoff mit mindestens 2 Cyclen mit einem Brechungsindex bei 20 °C von mindestens 1,460, wobei die Epoxygruppe aus Glycidylmethacrylat stammt.
12. Klarlackschicht nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Carboxylgruppe zu Epoxygruppe zwischen 0,5 bis 1,0, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,0, besonders bevorzugt zwischen 0,9 und 1,0, liegt.
13. Klarlackschicht nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der eine Carboxylgruppe enthaltende polycycloaliphatische Stoff eine polycycloaliphatische Verbindung enthält, die bei erhöhter Temperatur zusätzlich mit Polycarbonsäuren und/oder deren Anhydriden unter Halbesterbildung weiter umgesetzt worden ist.
14. Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der eine Carboxylgruppe enthaltende Stoff einen Brechungsindex bei 20 °C von mindestens 1,480 hat

15. Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der eine Carboxylgruppe enthaltende polycycloaliphatische Stoff eine tricycloaliphatische Monocarbonsäure aus der Gruppe von hydrierten Naturharzsäuren; Adamantancarbonsäuren; und tricyclischen Monocarbonsäuren, die sich vom Dicyclopentadien ableiten, wie z.B. Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-carbonsäure; vorzugsweise Tetrahydroabietinsäure, ist
16. Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eine Carboxylgruppe enthaltende polycycloaliphatische Stoff ein Reaktionsprodukt aus mindestens zwei Verbindungen ist, von denen mindestens eine eine polycycloaliphatische Verbindung mit einem Brechungsindex bei 20 °C von mindestens 1,460, vorzugsweise von mindestens 1,480, ist.
17. Klarlackschicht nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der polycycloaliphatischen Verbindungen, die einen Brechungsindex bei 20 °C von mindestens 1,480 hat, mindestens zu 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens zu 20 Gew.-%, und insbesondere mindestens zu 50 Gew.-%, in dem eine Carboxylgruppe enthaltenden polycycloaliphatischen Reaktionsprodukt enthalten ist.
18. Klarlackschicht nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die polycycloaliphatische Verbindung ein tricycloaliphatischer Monoalkohol aus der Gruppe der perhydrierten Naturharze wie Perhydroabietylalkohol; der Dicyclopentadien-Derivate, wie beispielsweise 8-Hydroxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 8-Hydroxymethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 8-Hydroxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en, 9-Hydroxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en, ist.
19. Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die polycycloaliphatische Verbindung eine Dicarbonsäure und deren Anhydrid aus der Gruppe von hydrierten Naturharzsäuren;

Adamantancarbonsäuren; und tricyclischen Monocarbonsäuren, die sich vom Dicyclopentadien ableiten, wie z.B. Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-carbonsäure; vorzugsweise Tetrahydroabietinsäure, ist.

20. Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der eine Carboxylgruppe enthaltende polycycloaliphatische Stoff zusätzlich eine oder mehrere aromatische Verbindungen enthält.
21. Klarlackschicht nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von aromatischen Monocarbonsäuren wie Naphthoësäure; Benzolmonocarbonsäuren wie Benzoësäure, o-Toluylsäure, m-Toluylsäure, p-Toluylsäure, Hydroxybenzoësäure, tert-Butylbenzoësäure; aromatischen heterocyclischen Monocarbonsäuren wie Pyridincarbonsäuren und Furan-carbonsäuren.
22. Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 8 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das C₂-C₄-Hydroxyalkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat.
23. Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 8 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 50 % der primären Hydroxylgruppen des C₂-C₄-Hydroxyalkyl(meth)acrylats durch sekundäre Hydroxylgruppen ersetzt sind.
24. Klarlackschicht nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das C₂-C₄-Hydroxyalkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat und Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat.
25. Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 7 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das fluormodifizierte Polymer ein Polymer auf Basis fluorhaltiger Vinylether ist mit einem Fluorgehalt zwischen 25 und 30 %,

einer Glasübergangstemperatur zwischen 16 und 45 °C und einer Hydroxylzahl zwischen 45 und 90.

26. Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 7 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das blockierte aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanat ein blockiertes, in trimerisierter oder Bluretform vorliegendes Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und/oder 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)-hexahydro-1,3,5-triazin ist
27. Klarlackschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zwischenlack erhältlich ist durch Vernetzen einer nicht-wässrigen Ausgangsmischung, enthaltend:
 - (A) 60 bis 90 Gew.-% einer nicht-wässrigen Lösung mindestens eines cycloaliphatischen Polyesters mit einer OH-Zahl zwischen 20 und 150 einer Glasübergangstemperatur zwischen 0 und 70 °C sowie einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 750 und 7000; und
 - (B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines blockierten aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanats;wobei die Summe der Komponenten (A) und (B) 100 % beträgt, bezogen auf den Bindemittelgehalt der Ausgangsmischung.
28. Klarlackschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Zwischenlackschicht in vernetztem Zustand 10 bis 25 µm beträgt.
29. Klarlackschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Decklackschicht in vernetztem Zustand 10 bis 25 µm beträgt.
30. Klarlackschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenlackschicht zusätzlich Effektpigmente, insbesondere Aluminiumteilchen, enthält.

31. Verwendung einer Klarlackschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei der Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere in der Automobilindustrie.
32. Verwendung einer Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 30 zur Beschichtung von Metallbändern im Bandlackierverfahren.
33. Verwendung nach Anspruch 32 zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung durch
 - Aufbringen einer Primerschicht auf einem vorbehandelten metallischen Substrat und Einbrennen derselben bei einer Temperatur zwischen 180 bis 260 °C;
 - Aufbringen einer farbgebenden Basislackschicht und Einbrennen derselben bei einer Temperatur zwischen 180 bis 260 °C;
 - Aufbringen einer Klarlackschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 29.
34. Verwendung nach Anspruch 32 oder 33 zur Herstellung von Automobilteilen durch Tiefziehen der in Wagenfarbe vorbeschichteten Metallbänder.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/DE 01/04480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/68 C08G18/62 C08G18/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 31186 A (PPG IND OHIO INC) 24 June 1999 (1999-06-24) example 8 page 9, line 14 - line 20 page 4, line 8 - line 17	1-34
X	US 4 720 405 A (CARSON DENNIS W ET AL.) 19 January 1988 (1988-01-19) column 1, line 45 -column 2, line 5 column 3, line 22 - line 26 column 4, line 47 - line 53 column 7, line 3 - line 9 column 8, line 9 - line 16 column 8, line 50 - line 53 column 9, line 2	1-34

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *V* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 2002

Date of mailing of the international search report

22/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/04480

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9931186	A	24-06-1999	AU	743256 B2	24-01-2002
			AU	1726899 A	05-07-1999
			BR	9813901 A	26-09-2000
			CA	2300990 A1	24-06-1999
			CN	1286719 T	07-03-2001
			EP	1042411 A1	11-10-2000
			WO	9931186 A1	24-06-1999
			US	6159549 A	12-12-2000
US 4720405	A	19-01-1988	US	4680346 A	14-07-1987
			AU	587930 B2	31-08-1989
			AU	1236388 A	21-07-1988
			AU	572035 B2	28-04-1988
			AU	6634586 A	16-07-1987
			CA	1267476 A1	03-04-1990
			DE	3678150 D1	18-04-1991
			EP	0232492 A1	19-08-1987
			JP	1712817 C	27-11-1992
			JP	3075584 B	02-12-1991
			JP	62146965 A	30-06-1987
			KR	9008532 B1	24-11-1990
			MX	164722 B	21-09-1992
			NO	176280 B	28-11-1994
			US	4739020 A	19-04-1988